



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 17 928 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 17 928.9
㉑ Anmeldetag: 30. 5. 92
㉒ Offenlegungstag: 2. 12. 93

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 07 C 69/712
C 07 C 59/135
C 07 C 205/37
A 01 N 25/32
A 01 N 47/36
A 01 N 43/50
A 01 N 43/40
C 07 D 213/60
C 07 D 237/10
C 07 D 405/12
C 07 D 413/12
C 07 D 417/12

DE 42 17 928 A 1

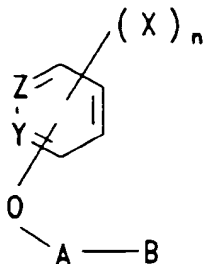
// A01N 39/02,43/60,43/74,37/22,37/26,43/82,43/56,47/12,37/50,35/10,43/90 (C07D 213/60,269:02,283:02,317:32)
(C07D 237/10,269:02,283:02,317:32)

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Ziemer, Frank, Dr., 6239 Kriftel, DE; Willms, Lothar,
Dr., 5416 Hillscheid, DE; Bauer, Klaus, Dr., 6450
Hanau, DE; Bieringer, Hermann, Dr., 6239 Eppstein,
DE

⑤4 Neue Mischungen aus Herbiziden und Antidots, neue (Hetero-) Aryloxy-Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung, diese enthaltenden Mittel und deren Verwendung

⑤7 Die Erfindung betrifft Pflanzenschutzmittel mit einer Herbizid-Safener-Wirkstoffkombination. Die Herbizide sind aus der Gruppe der ALS-Hemmstoffe (ALS = Acetolacetatsynthase) wie Sulfonylharnstoffe, Imidazoline, Triazolopyrimidin-Sulfonamide, Pyrimidylxypyridincarbonsäurederivate und Pyrimidylxylbenzoesäurederivate. Die Safener sind Verbindungen der Formel I



(I)

die wie in Anspruch 1 definiert ist, wobei
Z, Y = N oder CH, wobei H durch X ersetzt sein kann,
X = H, Hal, Haloalkyl oder -alkoxy, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio,
NO₂, NH₂, CN, Alkylsulfonyl,
A = Alkylen oder Alkenylen,
B = Carboxy oder ein Derivat der Carboxygruppe
bedeuten.
Die Mischungen eignen sich vor allem zum Bekämpfen von
Schadpflanzen in den Nutzpflanzenkulturen Mais und Ge-
treide.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

DE 42 17 928 A 1

Beschreibung

Neue Mischungen aus Herbiziden und Antidots, neue (Hetero-)Aryloxy-Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung, diese enthaltende Mittel und deren Verwendung.

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, insbesondere Wirkstoff-Antidot-Kombinationen, die hervorragend für den Einsatz gegen konkurrierende Schadpflanzen in Nutzpflanzen geeignet sind.

Bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln, insbesondere bei der Anwendung von Herbiziden, können unerwünschte Schäden an den behandelten Kulturpflanzen auftreten. Die Herbizide sind jedoch nicht voll verträglich (selektiv) mit einigen wichtigen Kulturpflanzen, wie Mais oder Getreide, so daß ihrem Einsatz enge Grenzen gesetzt sind. Sie können deshalb manchmal überhaupt nicht oder nur in solch geringen Aufwandsmengen eingesetzt werden, daß die erwünschte breite herbizide Wirksamkeit nicht gewährleistet ist. So können beispielsweise viele Herbizide der weiter unten genannten Stoffklassen (A) nicht selektiv in Mais oder in Getreide eingesetzt werden. Besonders bei der Nachauflaufapplikation von Herbiziden ist es wünschenswert, eine derartige Phytotoxizität zu verringern.

Aus EP-A-31 938 ist die Verwendung von Aryloxy-carbonsäurenitrilen und -amidoximen als Safener für Phenoxyphenoxycarbonsäureester, Chloracetanilide und Dimedon-derivate bekannt, EP-A-170 906 beschreibt unter anderem auch Phenoxy-carbonsäureoximester und EP-A-1 54 153 beschreibt Aryloxy-Verbindungen als Safener für Phenoxyphenoxy- sowie Heteroaryloxyphenoxy-herbizide.

In EP-A-1 12 799 werden 4-Chlorphenoxy- sowie 4-Chlor-2-methylphenoxyessigsäure als Safener für 4-(3',5'-Dichlorpyridyl-2'-oxy)-phenoxypropionsäurepropargylester genannt. EP-A-293 062 beschreibt die Verwendung von Aryloxy-Verbindungen als Safener für Cyclohexandion-herbizide und EP-A-88 066 schließlich die Verwendung von 3,5-Bis-(trifluormethyl)-phenoxy-carbonsäurederivaten als Safener insbesondere für Acetamide — speziell Triallate.

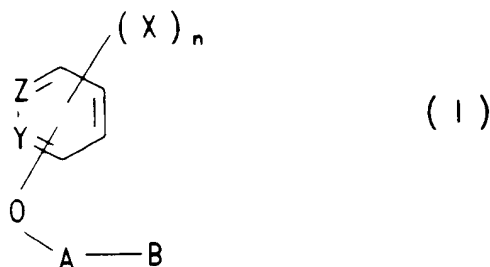
Keines der erwähnten Dokumente gibt einen Hinweis auf eine mögliche Safenerwirkung von Aryloxy-Verbindungen speziell auf Acetolactatsynthase-(ALS)-Hemmstoffe.

Ganz unerwartet haben neue experimentelle Arbeiten gezeigt, daß Aryloxy-, sowie Heteroaryloxy-Verbindungen hervorragend dazu geeignet sind, die phytotoxischen Nebenwirkungen der als ALS-Hemmstoffe wirkenden herbiziden Wirkstoffe (wie Sulfonylharnstoffe, Imidazolinone, Triazolopyrimidin-sulfonamide, Pyrimidylloxypyridincarbonsäure-Derivate und Pyrimidylloxy-benzoesäure-Derivate; siehe beispielsweise EP-A-223 406, EP-A-249 707, EP-A-249 708, EP-A-287 072, EP-A-287 079, EP-A-321 846, EP-A-335 409, EP-A-363 040, EP-A-426 476, EP-A-435 186, WO 91/13065) an Kulturpflanzen, wie Mais und Getreide deutlich zu vermindern oder ganz aufzuheben.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher herbizide Mittel, enthaltend

A) mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, Imidazolinone, Triazolopyrimidin-sulfonamide, Pyrimidylloxy-pyridincarbonsäure-Derivate und Pyrimidylloxy-benzoesäure-Derivate

B) mindestens eine Verbindung der Formel I



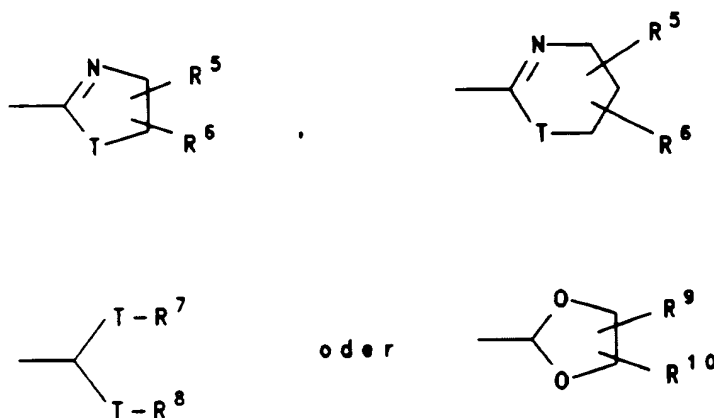
in welcher

Y und Z gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander CX oder N bedeuten;

A (C₁—C₆)-Alkandiyl oder (C₃—C₈)-Alkendiyl bedeutet,

B einen Rest der Formel

—COOR—, —COSR, —CONRR⁴,



bedeutet;

X für gleiche oder verschiedene Reste steht, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Halogen-(C₁—C₈)-alkyl, Halogen-(C₁—C₈)-alkoxy, (C₁—C₈)-Alkyl, (C₁—C₈)-Alkoxy, Nitro, Amino, Cyano, (C₁—C₈)-Alkylthio oder (C₁—C₈)-Alkylsulfonyl, vorzugsweise Wasserstoff, Halogen, (C₁—C₆)-Halogenalkyl, wie Trifluormethyl, (C₁—C₆)-Halogenalkoxy, wie Difluormethoxy, (C₁—C₆)-Alkyl, (C₁—C₆)-Alkoxy, (C₁—C₆)-Alkylthio, (C₁—C₆)-Alkylsulfonyl, Nitro, Amino oder Cyano bedeuten;

n 3 ist;

R Wasserstoff, (C₁—C₁₈)-Alkyl, (C₃—C₁₂)-Cycloalkyl, (C₂—C₁₈)-Alkenyl, (C₂—C₈)-Alkynyl oder —N=CR²R³ bedeutet, wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste gegebenenfalls einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten trägt aus der Gruppe enthaltend Halogen, Halogen-(C₁—C₈)-alkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, (C₁—C₈)-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C₁—C₈)-Alkylthio, (C₁—C₆)-Alkylsulfinyl, (C₁—C₆)-Alkylsulfonyl, (C₂—C₈)-Alkenylthio, (C₂—C₈)-Alkynylthio, (C₂—C₈)-Alkenyloxy, (C₂—C₈)-Alkynyloxy, (C₃—C₇)-Cycloalkyl, (C₃—C₇)-Cycloalkoxy, Mono- und Di-(C₁—C₄)-alkylamino, (C₁—C₈)-Alkoxy-carbonyl, (C₂—C₈)-Alkenyloxycarbonyl, (C₂—C₈)-Alkynyloxycarbonyl, (C₁—C₈)-Alkylthiocarbonyl, (C₁—C₈)-Alkylcarbonyl, (C₂—C₈)-Alkenylcarbonyl, (C₂—C₈)-Alkynylcarbonyl, 1-(Hydroxyimino)-(C₁—C₆)-alkyl, 1-(C₁—C₄)-Alkylimino-(C₁—C₆)-alkyl, 1-(C₁—C₄)-Alkoxyimino-(C₁—C₆)-alkyl, (C₁—C₈)-Alkylcarbonylamino, (C₂—C₈)-Alkenylcarbonylamino, (C₂—C₈)-Alkynylcarbonylamino, Carbamoyl, (C₁—C₈)-Alkylcarbamoyl, Di-(C₁—C₆)-Alkylcarbamoyl, (C₂—C₆)-Alkenylcarbamoyl, (C₂—C₆)-Alkynylcarbamoyl, (C₁—C₈)-Alkoxy-carbonylamino, (C₁—C₈)-Alkyl-amino-carbonylamino, (C₁—C₈)-Alkoxy-carbonyloxy, (C₁—C₈)-Alkylcarbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, (C₁—C₄)-Alkoxy und/oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl vorzugsweise bis zu dreifach substituiert ist, (C₂—C₆)-Alkenylcarbonyloxy, (C₂—C₆)-Alkynylcarbonyloxy, Phenyl, Phenyl-(C₁—C₆)-alkoxy, Phenyl-(C₁—C₆)-alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-(C₁—C₆)-alkoxy, Phenoxy-carbonyl, Phenoxy-(C₁—C₆)-alkoxy-carbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁—C₆)-alkylcarbonylamino, wobei die letztgenannten 10 Reste im Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, (C₁—C₄)-Alkyl, (C₁—C₄)-Alkoxy, (C₁—C₄)-Halogenalkyl, (C₁—C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind, —SiR²R³R⁴, —O—SiR²R³R⁴, R²R³R⁴Si—(C₁—C₆)-alkoxy, —CO—O—NR²R³, —O—N=CR²R³, —N=CR²R³, O—(CH₂)_m—CH(OR²)OR³, R'O—CHR''—CH(OR')—(C₁—C₆)-alkoxy und der drei- bis siebengliedrigen, gegebenenfalls benzokondensierten und gegebenenfalls vorzugsweise bis zu dreifach durch Halogen und/oder (C₁—C₄)-Alkyl substituierten gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Reste mit bis zu drei gleichen oder verschiedenen Heteroatomen aus der Reihe S, O und N;

R' unabhängig voneinander (C₁—C₄)-Alkyl, oder paarweise zusammen einen (C₁—C₆)-Alkandiyldrest und R'' Wasserstoff oder (C₁—C₄)-Alkyl bedeuten;

R² und R³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C₁—C₆)-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten oder gemeinsam für eine gegebenenfalls substituierte (C₂—C₆)-Alkandiyldkette stehen;

R⁴ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes (C₁—C₄)-Alkyl bedeutet; oder

R und R⁴ gemeinsam für eine Alkandiyldkette mit 2 bis 5 C-Atomen steht, in der eine CH₂-Gruppe gegebenenfalls durch O, NH oder N(C₁—C₄)-Alkyl ersetzt sein kann;

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁—C₆)-Alkyl bedeuten;

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁—C₆)-Alkyl, das durch Halogen, (C₁—C₄)-Alkoxy oder Phenyl substituiert sein kann, bedeuten;

R⁹ und R¹⁰ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁—C₆)-Alkyl, das durch Halogen, (C₁—C₄)-Alkoxy oder OH substituiert sein kann, bedeuten;

T unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten; und

m eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet;

oder deren Salz.

In den obengenannten Verbindungen der Formel I und im folgenden sind, sofern im einzelnen nicht anders festgelegt, Alkyl, Alkenyl und Alkinyl geradkettig oder verzweigt; entsprechendes gilt für die substituierten Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylreste wie Haloalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl etc. Alkyl bedeutet z. B. Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, t- und 2-Butyl, Pentyl, Hexyl, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyl, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl bedeutet z. B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en und 1-Methyl-but-2-en; Alkinyl bedeutet z. B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-ynyl. Unter substituiertem Alkyl versteht man ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach, insbesondere einfach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Reihe Halogen, Hydroxy und (C₁—C₆)-Alkoxy substituiertes Alkyl.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor oder Chlor. Haloalkyl, -alkenyl und -alkinyl bedeuten durch Halogen teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, z. B. CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl; Haloalkoxy ist z. B. OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃.

Gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist z. B. Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)-Alkyl, (C₁—C₄)-Alkoxy, (C₁—C₄)-Halogenalkyl, (C₁—C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, z. B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

Ein drei- bis siebengliedriger wie oben beschriebener heterocyclischer Rest ist vorzugsweise von Benzol abgeleitet, wovon mindestens ein CH durch N und/oder mindestens zwei benachbarte CH-Paare durch NH, S und/oder O ersetzt sind. Der Rest kann benzokondensiert sein. Er ist gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydriert. Es kommen insbesondere Reste wie Oxiranyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Dioxolanyl, Pyrazolyl, Morpholyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Indolyl, Azepinyl, Triazolyl, Thienyl und Oxazolyl in Frage.

Manche Verbindungen der Formel I enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder Doppelbindungen, die in der allgemeinen Formel I nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, E- und Z-Isomere sowie deren Gemische sind jedoch alle von der Formel I umfaßt.

Die Verbindungen der Formel I können Salze bilden, bei denen der Rest R durch ein Äquivalent eines für die Landwirtschaft geeigneten Kations ersetzt wird. Diese Salze sind beispielsweise Metall-, insbesondere Alkali- oder Erdalkalisalze, aber auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen sowie Salze, die als Kationen Sulfonium- oder Phosphoniumionen enthalten.

Als Salzbildner eignen sich besonders Metalle und organische Stickstoffbasen, vor allem quartäre Ammoniumbasen. Hierbei kommen als zur Salzbildung geeignete Metalle Erdalkalimetalle, wie Magnesium oder Calcium, vor allem aber Alkalimetalle in Betracht, wie Lithium und insbesondere Kalium und Natrium.

Beispiele für zur Salzbildung geeignete Stickstoffbasen sind primäre, sekundäre oder tertiäre, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls am Kohlenwasserstoffrest hydroxilierte Amine, wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, die vier isomeren Butylamine, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Di-n-Butylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Chinuclidin, Pyridin, Chinolin, Isochinolin sowie Methanolamin, Ethanolamin, Propanolamin, Dimethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin.

Beispiele für quartäre Ammoniumbasen sind Tetraalkylammoniumkationen, in denen die Alkylreste unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte (C₁—C₆)-Alkylgruppen sind, wie das Tetramethylammoniumkation, das Tetraethylammoniumkation oder das Trimethylethylammoniumkation, sowie weiterhin das Trimethylbenzylammoniumkation, das Triethylbenzylammoniumkation und das Trimethyl-2-hydroxyethylammoniumkation.

Besonders bevorzugt als Salzbildner sind das Ammoniumkation und Di- sowie Trialkylammoniumkationen, in denen die Alkylreste unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls durch eine Hydroxylgruppe substituierte (C₁—C₆)-Alkylgruppen darstellen, wie beispielsweise das Dimethylammoniumkation, das Trimethylammoniumkation, das Triethylammoniumkation, das Di-(2-hydroxyethyl)-ammoniumkation und das Tri-(2-hydroxyethyl)-ammoniumkation.

Bevorzugt sind solche Mittel, worin in der Verbindung der Formel I

A (C₁—C₄)-Alkandiyol oder (C₃—C₆)-Alkandiyol bedeutet,

X für gleiche oder verschiedene Reste steht, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Halogen-(C₁—C₆)-alkyl, Halogen-(C₁—C₆)-alkoxy, (C₁—C₈)-Alkyl, (C₁—C₈)-Alkoxy, Nitro, Amino, Cyano, (C₁—C₆)-Alkylthio oder (C₁—C₈)-Alkylsulfonyl, vorzugsweise Wasserstoff, Halogen, (C₁—C₆)-Halogenalkyl, wie Trifluormethyl, (C₁—C₆)-Halogenalkoxy, wie Difluormethoxy, (C₁—C₆)-Alkyl, (C₁—C₆)-Alkoxy, (C₁—C₆)-Alkylthio, (C₁—C₆)-Alkylsulfonyl, Nitro, Amino oder Cyano bedeuten, wobei mindestens ein Rest X für Wasserstoff steht; n 3 ist;

R Wasserstoff, (C₁—C₁₂)-Alkyl, (C₃—C₈)-Cycloalkyl, (C₂—C₁₂)-Alkenyl, (C₂—C₈)-Alkinyl oder —N=CR²R³ bedeutet, wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste gegebenenfalls einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten trägt aus der Gruppe enthaltend Halogen, Halogen-(C₁—C₈)-alkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, (C₁—C₈)-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C₁—C₈)-Alkylthio, (C₁—C₆)-Alkylsulfonyl, (C₁—C₆)-Alkylsulfonyl, (C₂—C₈)-Alkenylthio, (C₂—C₈)-Alkylthio, (C₂—C₈)-Alkenyloxy, (C₂—C₆)-Alkinyloxy, (C₃—C₇)-Cycloalkyl, (C₃—C₇)-Cycloalkoxy, Mono- und Di-(C₁—C₄)-alkylamino, (C₁—C₈)-Alkoxyalkyl, (C₂—C₈)-Alkenyloxyalkyl, (C₂—C₈)-Alkinyloxyalkyl, (C₁—C₈)-Alkylthioalkyl, (C₁—C₈)-Alkylalkyl, (C₂—C₈)-Alkenylalkyl, (C₂—C₈)-Alkylalkyl, 1-(Hydroxyimino)-(C₁—C₈)-alkyl, 1-(C₁—C₄)-Alkylimino-(C₁—C₆)-alkyl, 1-(C₁—C₄)-Alkoxyimino-(C₁—C₆)-alkyl, (C₁—C₈)-Alkylalkylamino, (C₂—C₈)-Alkenylalkylamino,

(C₂—C₈)-Alkynylcarbonylamino, Carbamoyl, (C₁—C₈)-Alkylcarbamoyl, Di-(C₁—C₆)-Alkylcarbamoyl, (C₂—C₆)-Alkenylcarbamoyl, (C₂—C₆)-Alkynylcarbamoyl- (C₁—C₈)-Alkoxy-carbonylamino, (C₁—C₈)-Alkyl-amino-carbonylamino, (C₁—C₈)-Alkoxy-carbonyloxy, (C₁—C₈)-Alkyl-carbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, (C₁—C₄)-Alkoxy und/oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl vorzugsweise bis zu dreifach substituiert ist, (C₂—C₆)-Alkenylcarbonyloxy, (C₂—C₆)-Alkynylcarbonyloxy, Phenyl, Phenyl-(C₁—C₆)-alkoxy, Phenyl-(C₁—C₆)-alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-(C₁—C₆)-alkoxy, Phenoxy-carbonyl, Phenoxy-(C₁—C₆)-alkoxy-carbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁—C₆)-alkylcarbonylamino, wobei die letztgenannten 10 Reste im Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, (C₁—C₄)-Alkyl, (C₁—C₄)-Alkoxy, (C₁—C₄)-Halogenalkyl, (C₁—C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind, —SiR²R³R⁴, —O—SiR²R³R⁴, R²R³R⁴Si-(C₁—C₆)-alkoxy, —CO—O—NR²R³, —O—N=CR²R³, —N=CR²R³, O—(CH₂)_mCH(OR²)OR³, R'O—CHR''—CH(OR')-(C₁—C₆)-alkoxy und der drei- bis siebengliedrigen, gegebenenfalls benzokondensierten und gegebenenfalls vorzugsweise bis zu dreifach durch Halogen und/oder (C₁—C₄)-Alkyl substituierten gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Reste mit bis zu drei gleichen oder verschiedenen Heteroatomen aus der Reihe S, O und N;

R' unabhängig voneinander (C₁—C₄)-Alkyl, oder paarweise zusammen einen (C₁—C₆)-Alkandylrest und R'' Wasserstoff oder (C₁—C₄)-Alkyl bedeuten;

R² und R³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C₁—C₆)-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten oder gemeinsam für eine gegebenenfalls substituierte (C₂—C₆)-Alkandylkette stehen;

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁—C₆)-Alkyl bedeuten;

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁—C₆)-Alkyl, das durch Halogen, (C₁—C₄)-Alkoxy oder Phenyl substituiert sein kann, bedeuten;

R⁹ und R¹⁰ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁—C₆)-Alkyl, das durch Halogen, (C₁—C₄)-Alkoxy oder OH substituiert sein kann, bedeuten;

m eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet;

und die übrigen Reste oder Variablen wie oben definiert sind.

Insbesondere bevorzugt sind Mittel, worin in Formel I

A (C₁—C₃)-Alkandyl oder (C₈—C₄)-Alkandyl, wie CH₂, CH(CH₃), CH₂—CH₂, (CH₂)₃ oder C(CH₃)₂ bedeutet;

X wie oben definiert ist und mindestens zwei Reste X für Wasserstoff stehen;

n 3 ist;

R Wasserstoff, (C₁—C₁₂)-Alkyl, (C₃—C₈)-Cycloalkyl, (C₂—C₁₂)-Alkenyl, (C₂—C₈)-Alkynyl oder —N=CR²R³ bedeutet, wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste gegebenenfalls einen oder mehrere, vorzugsweise zwei, insbesondere einen, gleiche oder verschiedene Substituenten trägt aus der Gruppe enthaltend Hydroxy, (C₁—C₈)-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise zwei, insbesondere eine CH₂-Gruppe(n) durch Sauerstoff ersetzt sein kann, (C₁—C₄)-Alkylthio, (C₂—C₄)-Alkenylthio, (C₂—C₄)-Alkynylthio, (C₂—C₄)-Alkenyloxy, (C₂—C₄)-Alkynyloxy, Mono- und Di-(C₁—C₂)-alkylamino, (C₁—C₄)-Alkoxy-carbonyl, (C₂—C₄)-Alkenyloxy-carbonyl, (C₂—C₄)-Alkynyloxy-carbonyl, (C₁—C₄)-Alkylcarbonyl, (C₂—C₄)-Alkenylcarbonyl, (C₂—C₄)-Alkynylcarbonyl, (C₁—C₄)-Alkylcarbonylamino, (C₂—C₄)-Alkenylcarbonylamino, Carbamoyl, (C₁—C₈)-Alkylcarbamoyl, Di-(C₁—C₆)-Alkylcarbamoyl, (C₁—C₄)-Alkoxy-carbonyloxy, (C₁—C₄)-Alkylcarbonyloxy, das unsubstituiert oder vorzugsweise bis zu zweifach durch Halogen und/oder (C₁—C₄)-Alkoxy substituiert ist, (C₂—C₄)-Alkenylcarbonyloxy, (C₂—C₄)-Alkynylcarbonyloxy, Phenyl, Phenyl-(C₁—C₄)-alkoxy, Phenyl-(C₁—C₄)-alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-(C₁—C₄)-alkoxy, Phenoxy-carbonyl, Phenoxy-(C₁—C₄)-alkoxy-carbonyl, Phenylcarbonyloxy, wobei die letztgenannten 8 Reste im Phenylring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise zwei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, (C₁—C₂)-Alkyl, (C₁—C₂)-Alkoxy, (C₁—C₂)-Halogenalkyl, (C₁—C₂)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind, —SiR²R³R⁴, O—SiR²R³R⁴, R²R³R⁴Si-(C₁—C₄)-alkoxy, —O—N=CR²R³, —N=CR²R³, O—(CH₂)_mCH(OR²)OR³, R'O—CHR''—CH(OR')-(C₁—C₆)-alkoxy und der drei- bis siebengliedrigen, gegebenenfalls benzokondensierten und gegebenenfalls vorzugsweise bis zu dreifach durch Halogen und/oder (C₁—C₄)-Alkyl substituierten gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Reste mit bis zu drei gleichen oder verschiedenen Heteroatomen aus der Reihe S, O und N;

R' unabhängig voneinander (C₁—C₄)-Alkyl, oder paarweise zusammen einen (C₁—C₆)-Alkandylrest und R'' Wasserstoff oder (C₁—C₄)-Alkyl bedeuten;

R² und R³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C₁—C₆)-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten oder gemeinsam für eine gegebenenfalls substituierte (C₂—C₆)-Alkandylkette stehen;

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁—C₆)-Alkyl bedeuten;

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁—C₆)-Alkyl, das durch Halogen, (C₁—C₄)-Alkoxy oder Phenyl substituiert sein kann, bedeuten;

R⁹ und R¹⁰ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁—C₆)-Alkyl, das durch Halogen, (C₁—C₄)-Alkoxy oder OH substituiert sein kann, bedeuten;

m eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet

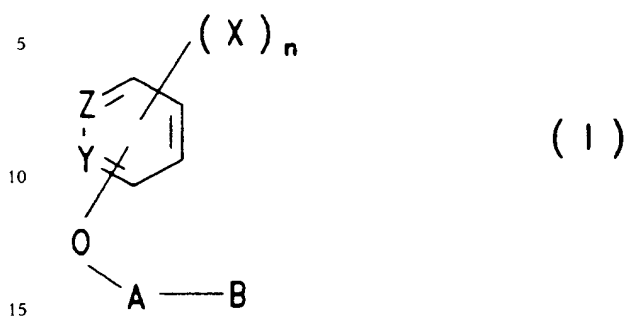
und die übrigen Reste oder Variablen wie oben definiert sind.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen, vorzugsweise Getreide- oder Maispflanzen, vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der in Formel I vor, nach oder gleichzeitig mit dem obengenannten herbiziden Wirkstoff auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Verbindungen der Formel I zum Schutz von Kultur-

pflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen der oben definierten Herbizide.

Die Erfindung betrifft ferner neue Verbindungen der Formel I,



in welcher

Y und Z gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander CX oder N bedeuten;

X für gleiche oder verschiedene Reste steht, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Halogen-
(C₁—C₈)-alkyl, Halogen-(C₁—C₈)-alkoxy, (C₁—C₈)-Alkyl, (C₁—C₈)-Alkoxy, Nitro, Amino, Cyano, (C₁—C₈)-Al-
kylthio oder (C₁—C₈)-Alkylsulfonyl, vorzugsweise Halogen, (C₁—C₆)-Halogenalkyl, wie Trifluormethyl,
(C₁—C₆)-Halogenalkoxy, wie Difluormethoxy, (C₁—C₆)-Alkyl, (C₁—C₆)-Alkoxy, (C₁—C₆)-Alkylthio,
(C₁—C₆)-Alkylsulfonyl, Nitro, Amino oder Cyano bedeuten;

n 3 ist;

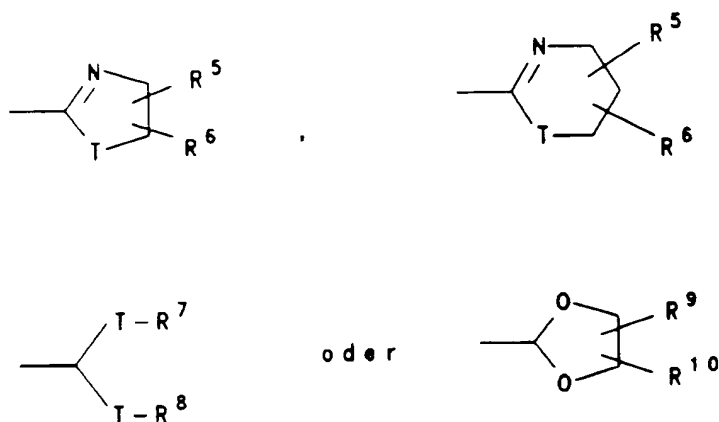
R² und R³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
(C₁—C₆)-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten oder gemeinsam für eine gegebenenfalls
substituierte (C₂—C₆)-Alkandiyolkette stehen und

A) für den Fall, daß mindestens einer der Reste Y und Z Stickstoff bedeutet, dann

A (C₁—C₆)-Alkandiyol oder (C₃—C₈)-Alkandiyol bedeutet;

B einen Rest der Formel

—COOR, —COSR, —CONRR⁴,



bedeutet;

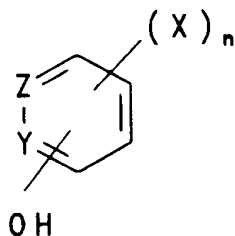
R ein Äquivalent eines für die Landwirtschaft geeignetes Kations, (C₁—C₁₈)-Alkyl, (C₃—C₁₂)-Cycloalkyl,
(C₃—C₁₈)-Alkenyl, (C₃—C₈)-Alkynyl oder —N=CR²R³ bedeutet,

wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste gegebenenfalls einen oder mehrere gleiche oder verschiedene
Substituenten trägt aus der Gruppe enthaltend Halogen, Halogen-(C₁—C₈)-alkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy,
(C₁—C₈)-Alkoxy, worin eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C₁—C₈)-Alkyl-
thio, (C₁—C₆)-Alkylsulfinyl, (C₁—C₆)-Alkylsulfonyl, (C₂—C₈)-Alkenylthio, (C₂—C₈)-Alkynylthio, (C₂—C₈)-Al-
kenyloxy, (C₂—C₈)-Alkinyloxy, (C₃—C₇)-Cycloalkyl, (C₃—C₇)-Cycloalkoxy, Mono- und Di-(C₁—C₄)-alkylami-
no, (C₁—C₈)-Alkoxy-carbonyl, (C₂—C₈)-Alkenyloxy-carbonyl, (C₂—C₈)-Alkinyloxy-carbonyl, (C₁—C₈)-Alkylthio-
carbonyl, (C₁—C₈)-Alkylcarbonyl, (C₂—C₈)-Alkenylcarbonyl, (C₂—C₈)-Alkynylcarbonyl, 1-(Hydroxyimi-
no)-(C₁—C₆)-alkyl, 1-(C₁—C₄)-Alkylimino-(C₁—C₆)-alkyl, 1-(C₁—C₄)-Alkoxyimino-(C₁—C₆)-alkyl, (C₁—C₈)-Al-
kylcarbonylamino, (C₂—C₈)-Alkenylcarbonylamino, (C₂—C₈)-Alkynylcarbonylamino, Carbamoyl, (C₁—C₈)-Al-
kylcarbamoyl, Di-(C₁—C₆)-Alkylcarbamoyl, (C₂—C₆)-Alkenylcarbamoyl, (C₂—C₆)-Alkynylcarbamoyl,
(C₁—C₈)-Alkoxy-carbonylamino, (C₁—C₈)-Alkyl-amino-carbonylamino, (C₁—C₈)-Alkoxy-carbonyloxy,
(C₁—C₈)-Alkylcarbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, (C₁—C₄)-Alkoxy und/oder gegebe-
nenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, (C₂—C₆)-Alkenylcarbonyloxy, (C₂—C₆)-Alkynylcarbonyloxy, Phenyl,
Phenyl-(C₁—C₆)-alkoxy, Phenyl-(C₁—C₆)-alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-(C₁—C₆)-alkoxy, Phenoxy-
(C₁—C₆)-alkoxy-carbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁—C₆)-alkylcarbonylamino, wo-

bei die letztgenannten 9 Reste im Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind, -SiR²R³R⁴, -O-SiR²R³R⁴, R²R³R⁴Si-(C₁-C₆)-alkoxy, -CO-O-NR²R³, -O-N=CR²R³, -N=CR²R³ und O-(CH₂)_m-CH(OR²)OR³, R'O-CHR''-CH(OR')-(C₁-C₆)-alkoxy, und der drei- bis siebengliedrigen, gegebenenfalls benzokondensierten und gegebenenfalls durch Halogen und/oder (C₁-C₄)-Alkyl substituierten gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Reste mit bis zu drei gleichen oder verschiedenen Heteroatomen aus der Reihe S, O und N;
 R' unabhängig voneinander (C₁-C₄)-Alkyl, oder paarweise zusammen einen (C₁-C₆)-Alkdiylrest und R'' Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten,
 R⁴ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C₁-C₄)-Alkyl, oder
 R und R⁴ gemeinsam für eine Alkandiylkette mit 2 bis 5 C-Atomen steht, in der eine CH₂-Gruppe gegebenenfalls durch O, NH oder N(C₁-C₄)-Alkyl ersetzt sein kann, und
 R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₆)-Alkyl, bedeuten;
 R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₆)-Alkyl, das durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkoxy oder Phenyl substituiert sein kann bedeuten,
 R⁹ und R¹⁰ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₆)-Alkyl, das durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkoxy oder OH substituiert sein kann bedeuten,
 T unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, und
 m eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet;
 B) oder für den Fall, daß keiner der Reste Y und Z Stickstoff bedeutet,
 A (C₁-C₆)-Alkandiyl oder (C₄-C₈)-Alkendiyl bedeutet;
 B ein Rest der Formel -COOR, -COSR oder -CONRR⁴ bedeutet;
 R (C₃-C₁₈)-Alkyl, (C₃-C₁₂)-Cycloalkyl, (C₂-C₁₈)-Alkenyl oder (C₂-C₈)-Alkinyl bedeutet, wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste trägt aus der Gruppe enthaltend (C₂-C₈)-Alkylthio, (C₂-C₈)-Alkinylthio, (C₂-C₈)-Alkenyloxy, (C₂-C₈)-Alkinyloxy, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₃-C₇)-Cycloalkoxy, (C₇-C₁₀)-Alkenyloxycarbonyl, (C₅-C₈)-Alkinyloxycarbonyl, (C₁-C₈)-Alkylthiocarbonyl, (C₂-C₈)-Alkenylcarbonyl, (C₂-C₈)-Alkinylcarbonyl, 1-(Hydroxyimino)-(C₁-C₆)-alkyl, 1-(C₁-C₄)-Alkylimino-(C₁-C₆)-alkyl, 1-(C₁-C₄)-Alkoxyimino-(C₁-C₆)-alkyl, (C₁-C₈)-Alkylcarbonylamino, (C₂-C₈)-Alkenylcarbonylamino, (C₂-C₈)-Alkinylcarbonylamino, Carbamoyl, (C₁-C₈)-Alkylcarbamoyl, Di-(C₁-C₆)-Alkylcarbamoyl, (C₂-C₆)-Alkenylcarbamoyl, (C₂-C₆)-Alkinylcarbamoyl, (C₁-C₈)-Alkoxy-carbonylamino, (C₁-C₈)-Alkyl-amino-carbonylamino, (C₁-C₈)-Alkoxy-carbonyloxy, (C₁-C₈)-Alkylcarbonyloxy, das unsubstituiert und/oder durch Halogen, Nitro, (C₁-C₄)-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, (C₂-C₆)-Alkenylcarbonyloxy, (C₂-C₆)-Alkinylcarbonyloxy, Phenyl-(C₂-C₆)-alkoxy, Phenyl-(C₂-C₆)-alkoxy-carbonyl, Phenoxycarbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁-C₆)-alkylcarbonylamino, wobei die letztgenannten 7 Reste im Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind, -SiR²R³R⁴, -O-SiR²R³R⁴, R²R³R⁴Si-(C₁-C₆)-alkoxy, -CO-O-NR²R³, -O-N=CR²R³, -N=CR²R³ und O-(CH₂)_m-CH(OR²)OR³ und R'O-CHR''-CH(OR')-(C₁-C₆)-alkoxy,
 R' unabhängig voneinander (C₁-C₄)-Alkyl, oder paarweise zusammen einen (C₁-C₆)-Alkandiylrest und R'' Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten;
 R⁴ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes (C₁-C₄)-Alkyl bedeutet;
 und
 m eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I lassen sich nach allgemein bekannten Verfahren herstellen (Brettell, J. Chem. Soc. 1956, 1891; Eckstein, Roczniki Chem. 30 (1956) 633; US 2 697 708; Newman et al., J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 718; M.P. Cava, N.K. Bhattacharyya, J. Org. Chem. 23 (1958) 1614; D. Heilmann, G. Kempter, Wiss. Z. Pädagog. Hochsch. "Karl Liebknecht", Potsdam 25 (1981) 35; Ger 1 099 544; US 3 010 962).

So kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I in der Weise erfolgen, daß man 1. eine Verbindung der Formel II



worin

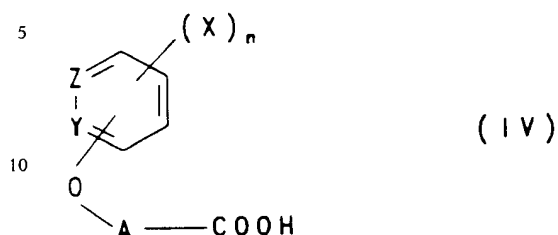
Z, Y, X, n, A und B wie in Formel I definiert sind mit einem Alkancarbonsäurederivat der Formel III,

W-A-B(III),

worin

W eine Abgangsgruppe bedeutet, umsetzt;

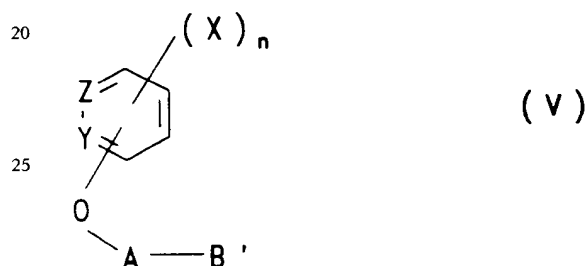
2. eine Aryl- oder Heteroaryloxycarbonsäure der Formel IV



15 worin

Z, Y, X, n und A wie in Formel I definiert sind, steht mit Mercaptanen, Aminen oder Alkoholen umsetzt, oder

3. ein Aryl- oder Heteroaryloxycarbonsäurederivat der Formel V,



30 worin

Z, Y, X, n und A wie bei in Formel I definiert sind und B' eine Alkoxy-carbonylgruppe bedeutet, mit Alkoholen oder Aminen umestert bzw. amidiert, und die so erhaltenen Verbindungen der Formel I gegebenenfalls in ihr Salz überführt.

35 Die Umsetzungen nach Variante 1 erfolgen vorzugsweise in dipolar aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid oder Aceton bei erhöhter Temperatur, insbesondere zwischen 50 und 80°C in Gegenwart einer Base, insbesondere Alkalicarbonaten, wie z. B. Kaliumcarbonat.

Die Umsetzungen nach Variante 2 werden entweder unter Säurekatalyse, wobei vorzugsweise Schwefelsäure Verwendung findet, oder in Gegenwart eines die Carboxylgruppe aktivierenden Reagenzes, wie z. B. Thionylchlorid, Dicyclohexylcarbodiimid oder N,N'-Carbonyldiimidazol in dipolar aprotischen Lösungsmitteln oder Halogenkohlenwasserstoffen, wie z. B. Chloroform oder Tetrachlormethan bei Temperaturen von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches, insbesondere bei Rückflußtemperatur durchgeführt.

Die Umesterungen bzw. Amidierungen nach Variante 3 erfolgen vornehmlich in der Weise, daß eine Verbindung der Formel V in Gegenwart von Titanalkoholaten als Katalysator mit den Alkoholen bzw. den Aminen bei erhöhten Temperaturen, insbesondere bei Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches umgesetzt wird.

45 Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I in subtoxischen Konzentrationen zusammen mit den herbiziden Wirkstoffen oder auch in einer beliebigen Reihenfolge ausgebracht, so sind sie in der Lage, die phytotoxischen Nebenwirkungen dieser Herbizide zu reduzieren bzw. völlig aufzuheben, ohne jedoch die Wirksamkeit der Herbizide gegenüber den Schädspflanzen zu vermindern.

50 Geeignete Herbizide, die mit den erfindungsgemäßen Safenern kombiniert werden können, sind beispielsweise:

A) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroarylphenoxy-carbonsäure-(C₁-C₄)alkyl-, (C₂-C₄)alkenyl- und (C₃-C₄)alkinylester wie

55 A1) Phenoxy-phenoxy- und Benzyloxy-phenoxy-carbonsäure-derivate, z. B.

2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofop-methyl),

2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-26 01 548),

2-(4-(4-Brom-2-Fluorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),

2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-24 33 067),

60 2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),

2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)propionsäuremethylester (s. DE-A-24 17 487),

4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester,

2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-24 33 067),

A2) "Einkernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z. B.

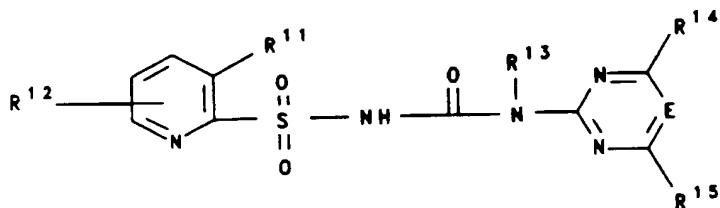
65 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (s. EP-A-2925),

2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-3114),

2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester (s. EP-A-3890),

2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-ethylester (s. EP-A-3890),

2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-191736),
 2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester (Fusiladebutyl),
 A3) "Zweikernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z. B.
 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester und -ethylester (Quizalofop-methyl und -ethyl),
 2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61(1985)),
 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure und -2-isopropylidenaminooxyethylester (Propaquizafop u. Ester),
 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (Fenoxapropethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und
 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)phenoxy)propionsäureethylester (s. DE-A-26 40 730)
 2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)phenoxy)-propionsäure-tetrahydrofurfur-2-yl-methylester (s. EP-A 323 727).
 B) Herbizide aus der Sulfonylharnstoff-Reihe, wie z. B. Pyrimidin- oder Triazinylaminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)alkylamino-]-sulfamide. Bevorzugt als Substituenten am Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkoxyaminocarbonyl, Alkyl, Alkoxyaminocarbonyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, (Alkansulfonyl)alkylamino. Geeignete Sulfonylharnstoff-derivate sind beispielsweise
 B1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z. B.
 1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Chlorsulfuron),
 1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Chlorimuron-ethyl),
 1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Metsulfuron-methyl),
 1-(2-Chlorethoxy-phenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Triasulfuron),
 1-(2-Methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)harnstoff Sulfometuron-methyl,
 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tribenuron-methyl)
 1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)harnstoff (Bensulfuron-methyl)
 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)pyrimidin-2-yl)harnstoff (Primisulfuron-methyl),
 3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)-harnstoff (s. EP-A-79683), 3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)-harnstoff (s. EP-A-79683),
 B2) Thienylsulfonylharnstoffe, z. B.
 1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Thifensulfuron-methyl),
 B3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z. B.
 1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazosulfuron-methyl),
 Methyl-3-chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-methyl-pyrazol-4-carboxylat (s. EP 282613),
 B4) Sulfondiamid-Derivate, z. B.
 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylaminosulfonyl)harnstoff (Amidosulfuron) und Strukturanaloge (s. EP-A-0131258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489—497 (1990)),
 B5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z. B.
 1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Nicosulfuron),
 1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)harnstoff (DPX-E 9636, s. Brighton Crop Prot. Conf. — Weeds — 1989, S. 23 ff.),
 Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie in DE-A-40 00 503 und DE-A-40 30 577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



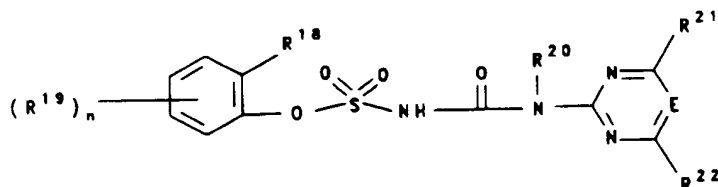
worin

E CH oder N vorzugsweise CH,

R¹¹ Iod oder NR¹⁶R¹⁷,

R¹² H, Halogen, Cyano, C₁—C₃-Alkyl, C₁—C₃-Alkoxy, C₁—C₃-Haloalkyl, C₁—C₃-Haloalkoxy, C₁—C₃-Alkylthio,

(C₁—C₃-Alkoxy)-C₁—C₃-alkyl, (C₁—C₃-Alkoxy)-carbonyl, Mono- oder Di-(C₁—C₃-alkyl)-amino, C₁—C₃-Alkylsulfonyl oder -sulfonyl, SO₂—NR^aR^b oder CO—NR^aR^b, insbesondere H
 R^a, R^b unabhängig voneinander H, C₁—C₃-Alkyl, C₁—C₃-Alkenyl, C₁—C₃-Alkin oder zusammen —(CH₂)₄—, —(CH₂)₅— oder (CH₂)₂—O—(CH₂)₂—,
 R¹³ H oder CH₃,
 R¹⁴ Halogen, C₁—C₂-Alkyl, C₁—C₂-Alkoxy, C₁—C₂-Haloalkyl, vorzugsweise CF₃, C₁—C₂-Haloalkoxy, vorzugsweise OCHF₂ oder OCH₂CF₃,
 R¹⁵ C₁—C₂-Alkyl, C₁—C₂-Haloalkoxy, vorzugsweise OCHF₂, oder C₁—C₂-Alkoxy, und
 R¹⁶ C₁—C₄-Alkyl und R¹⁷ C₁—C₄-Alkylsulfonyl oder R¹⁶ und R¹⁷ gemeinsam eine Kette der Formel
 —(CH₂)₃SO₂— oder —(CH₂)₄SO₂ bedeuten, z. B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methylaminopyridin-2-yl)sulfonylharnstoff, oder deren Salze,
 B6) Alkoxyphenoxysulfonylharnstoffe, wie sie in EP-A-03 42 569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R¹⁸ Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy,

R¹⁹ Wasserstoff, Halogen, NO₂, CF₃, CN, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio oder (C₁—C₃-Alkoxy)-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring,

n 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1,

R²⁰ Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl oder C₃—C₄-Alkenyl,

R²¹, R²² unabhängig voneinander Halogen, C₁—C₂-Alkyl, C₁—C₂-Alkoxy, C₁—C₂-Haloalkyl, C₁—C₂-Haloalkoxy oder (C₁—C₂-Alkoxy)-C₁—C₂-alkyl, vorzugsweise OCH₃ oder CH₃, bedeuten, z. B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze,

und andere verwandte Sulfonylharnstoffderivate und Mischungen daraus.

C) Chloracetanilid-Herbizide wie

N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid (Alachlor),

N-(3'-Methoxyprop-2'-yl)-2-methyl-6-ethyl-chloracetanilid (Metolachlor),

N-(3-Methyl-1,2,4-oxdiazol-5-yl-methyl)-chloroessigsäure-2,6-dimethylanilid, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloroessigsäureamid (Metazachlor),

D) Thiocarbamate wie

S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat (EPTC) oder

S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat (Butylate)

E) Cyclohexandion-Derivate wie

Methyl-3-(1-allyloxyimino)butyl-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarboxylat (Alloxydim)

2-(N-Ethoxybutyrimido-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on (Sethoxydim),

2-(N-Ethoxybutyrimido-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on (Cloproxydim),

2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminobutyl)-5-(2-ethylthio)propyl-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on, 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminopropyl)-5-(2-ethylthio)propyl-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on (Clethodim),

2-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-methoxycarbonyl-5,5-dimethyl-3-oxocyclohexenol,

2-(1-(Ethoxyimino)-butyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-cyclohex-2-enon (Cycloxydim), oder

2-(1-Ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on (Tralkoxydim).

F) 2-(4-Alkyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-benzoesäurederivate oder 2-(4-Alkyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-heteroaryl-carbonsäurederivate wie z. B.

2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoesäuremethylester und

2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoesäure (Imazamethabenz),

5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethapyr),

2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carbonsäure (Imazaquin),

2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazapyr),

5-Methyl-2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethamethapyr)

G) Triazolopyrimidinsulfonamidderivate, z. B.

N-(2,6-Difluorphenyl)-7-methyl-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid (Flumetsulam),

N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-5,7-dimethoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid

N-(2,6-Difluorphenyl)-7-fluor-5-methoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid

N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-7-chlor-5-methoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid

N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl)-5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid

(siehe z. B. EP-A-343 752, US-4 988 812).

Die obengenannten Herbizide der Gruppe A bis G sind dem Fachmann bekannt und in der Regel in "The Pesticide Manual", British Crop Protection Council, 9th Edition (1990—91) oder in "Agricultural Chemicals Book

II-Herbicides-“, by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 oder in "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA 1990 beschrieben.

Die herbiziden Wirkstoffe und die erwähnten Safener können zusammen (als fertige Formulierung oder im Tank-mix-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis Safener : Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen variieren und ist vorzugsweise im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1, insbesondere von 1 : 10 bis 5 : 1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid und Safener sind vom Typ des verwendeten Herbizids oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig und lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Vorversuche ermitteln.

Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis, Mais, Sorghum, aber auch Baumwolle und Sojabohne, vorzugsweise Getreide und Mais.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Safener der Formel I ist bei deren Kombination mit Herbiziden aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffen und/oder Imidazolinone festzustellen. Herbizide der genannten Strukturklassen hemmen primär das Schlüsselenzym Acetolactatsynthase (ALS) in den Pflanzen und sind bezüglich des Wirkungsmechanismus daher zumindest partiell verwandt. Einige Herbizide dieser Strukturklassen können speziell in Getreidekulturen und/oder Mais nicht oder nicht genügend selektiv eingesetzt werden. Durch die Kombination mit den erfindungsgemäßen Safenern sind auch bei diesen Herbiziden in Getreide oder Mais hervorragende Selektivitäten zu erreichen.

Die Safener der Formel I können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatsfurchen eingebracht oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Vorauflaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit dem Herbizid. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel im Bereich von 0,001 bis 5 kg, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 kg Wirkstoff je Hektar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid auf die Pflanzen Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Gegenstand der Erfindung sind auch pflanzenschützende Mittel, die einen Wirkstoff der Formel I und übliche Formulierungshilfsmittel enthalten, sowie herbizide Mittel, die einen Wirkstoff der Formel I und ein Herbizid sowie im Bereich des Pflanzenschutzes übliche Formulierungshilfsmittel enthalten.

Die Verbindungen der Formel I und deren Kombinationen mit einem oder mehreren der genannten Herbizide können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate (SL), konzentrierte Emulsionen (EW) wie Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Kapselsuspensionen (CS) Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen, Suspensionskonzentrate, Stäubemittel (DP), ölmischbare Lösungen (OL), Beizmittel, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, Granulate für die Boden- bzw. Streuapplikation, wasserlösliche Granulate (SG), wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v.Olphen "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y., Marsden "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole und Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate oder Alkylarylsulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsäures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsäure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid Kondensationsprodukte (z. B. Blockpolymere), Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Poly-

oxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophillit, oder Diatomeenerde.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise — gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln — granuliert werden.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe der Formel I (Antidot) oder des Antidot/Herbizid-Wirkstoffgemischs und 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Tensides.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten beträgt die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 80 Gew.-% Wirkstoffe. Staubförmige Formulierungen enthalten etwa 1 bis 20 Gew.-% an Wirkstoffen, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 20 Gew.-% Wirkstoffe. Bei Granulaten wie wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Granulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der "Antidots".

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

A. Formulierungsbeispiele

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und eine Verbindung der Formel I und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel I, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoymethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel I, 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether ([®]Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel I, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.
- e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten, indem man 75 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel I, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Calcium, 5 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat, 3 Gew.-Teile Polyvinylalkohol und 7 Gew.-Teile Kaolin mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.
- f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man 25 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel I, 5 Gew.-Teile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, 2 Gew.-Teile oleoymethyltaurinsaures Natrium, 1 Gew.-Teil Polyvinylalkohol, 17 Gew.-Teile Calciumcarbonat und 50 Gew.-Teile Wasser auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

B. Herstellungsbeispiele

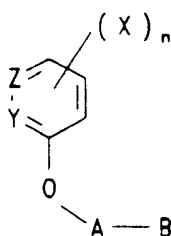
1. 2-Pyridyloxy-essigsäure-(1-methyl)-hexylester (Beispiel 82 aus Tabelle 1)

5.0 g (28 mmol) 2-Pyridyloxy-essigsäure-ethylester wurden in 100 ml 2-Heptanol suspendiert, mit 1 ml Titante-
 traisopropoxid versetzt und 4 h bei 120 °C gerührt. Anschließend wurde das überschüssige 2-Heptanol im
 Ölpumpenvakuum abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Man erhielt 6.2 g (90 %
 d. Th.) 2-Pyridyloxy-essigsäure-(1-methyl)-hexylester als farbloses Öl.

2. 2,4-Dichlorphenoxy-essigsäure-ethylester (Beispiel 17 aus Tabelle 1):

15.0 g (68 mmol) 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure in 20 ml Ethanol wurden mit 1.3 g (14 mmol) H₂SO₄ versetzt
 und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde im Vakuum eingeengt der Rückstand auf 100 ml Eiswasser
 gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase ausgeethert. Die vereinigten organischen
 Phasen wurden mit 2n Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und einge-
 engt. Man erhielt 8.9 g (53 % d. Th.) 2,4-Dichlorphenoxy-essigsäure-ethylester als farbloses Öl.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind beispielhaft eine Reihe von Verbindungen der folgenden allgemeinen
 Formel I aufgeführt. Falls in der vierten Spalte nicht anders angegeben, bedeutet X jeweils Wasserstoff.



(n = 3)

Tabelle 1

	Bsp.	Y	Z	X	- A - B	Smp.
5						
	1	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-H	
10	2	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
	3	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-CH ₂ -CH=CH ₂	
	4	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
15	5	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-(CH ₂) ₂ -O-CO-CH ₃	
	6	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅ -O-C ₄ H ₉ (n)	
20	7	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-C ₄ H ₉ (n)	
	8	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-C ₈ H ₁₇ (i)	
	9	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COONa	
25	10	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COOK	
	11	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COONH ₄	
30	12	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COONH ₂ (CH ₃) ₂	
	13	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COONH ₃ (C ₇ H ₁₅)	
	14	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COONH ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂	
35	15	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COONH(C ₂ H ₅ OH) ₃	
	16	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-H	
40	17	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
	18	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-CH ₂ -CH=CH ₂	
	19	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
45	20	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅ -O-C ₄ H ₉ (n)	
	21	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-C ₄ H ₉ (n)	
	22	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-C ₈ H ₁₇ (i)	
50	23	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COONa	
	24	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COOK	
55	25	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COONH ₄	
	26	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COONH ₂ (CH ₃) ₂	

60

65

DE 42 17 928 A1

Bsp.	Y	Z	X	- A - B	Smp.
27	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COONH ₃ (C ₇ H ₁₅)	
28	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COONH ₂ (C ₂ H ₅ OH) ₂	5
29	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COONH(C ₂ H ₅ OH) ₃	
30	CX	CX	3,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-H	10
31	CX	CX	3,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
32	CX	CX	3,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-CH ₂ -CH=CH ₂	
33	CX	CX	3,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅ -O-C ₄ H ₉ (n)	15
34	CX	CX	3,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
35	CX	CX	2-CH ₃ , 4-Cl	-CH(CH ₃)-COO-H	20
36	CX	CX	2-CH ₃ , 4-Cl	-CH(CH ₃)-COO-C ₂ H ₅	
37	CX	CX	2-CH ₃ , 4-Cl	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
38	CX	CX	2,4-Di-Cl	-(CH ₂) ₃ -COO-H	25
39	CX	CX	2,4-Di-Cl	-(CH ₂) ₃ -COO-C ₂ H ₅	
40	CX	CX	2,4-Di-Cl	-(CH ₂) ₃ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH	
41	CX	CX	4-F	-CH ₂ -COO-H	30
42	CX	CX	4-F	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
43	CX	CX	4-F	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	35
44	CX	CX	4-F	-CH ₂ -COO-CH ₂ -CH=CH ₂	
45	CX	CX	4-CH ₃	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
46	CX	CX	4-CH ₃	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	40
47	CX	CX	4-OC ₂ H ₅	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
48	CX	CX	4-OC ₂ H ₅	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	45
49	CX	CX	2-Cl, 4-CF ₃	-CH ₂ -COO-H	
50	CX	CX	2-Cl, 4-CF ₃	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
51	CX	CX	2-Cl, 4-CF ₃	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	50
52	CX	CX	4-Br	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
53	CX	CX	4-Br	-CH ₂ -COO-CH ₃	55
54	CX	CX	4-Br	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
55	CX	CX	3-Br	-CH ₂ -COO-CH ₃	60
					65

DE 42 17 928 A1

Bsp.	Y	Z	X	- A - B	Smp.
56	CX	CX	3-Br	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
57	CX	CX	2-F	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
58	CX	CX	2-F	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
59	CX	CX	4-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
60	CX	CX	4-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
61	CX	CX	3-CF ₃	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
62	CX	CX	3-CF ₃	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
63	CX	CX	4-I	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
64	CX	CX	4-I	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
65	CX	CX	3-I	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
66	CX	CX	3-I	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
67	CX	CX	4-NO ₂	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
68	CX	CX	4-NO ₂	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
69	N	CX	4,6-Di-Cl	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
70	N	CX	4,6-Di-Cl	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
71	N	CX	4,6-Di-Cl	-CH ₂ -COO-H	
72	CX	N	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-H	
73	CX	N	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
74	CX	N	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
75	CX	N	2-Cl	-CH ₂ -COO-H	
76	CX	N	2-Cl	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
77	CX	N	2-Cl	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
78	N	CX	4-Cl, 6-F	-CH ₂ -COO-H	
79	N	CX	4-Cl, 6-F	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
80	N	CX	4-Cl, 6-F	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
81	N	CX		-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
82	N	CX		-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
83	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
84	CX	CX	4-Br	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
85	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
86	CX	CX	3,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	

DE 42 17 928 A1

Bsp.	Y	Z	X	- A - B	Smp.
87	CX	CX	4-F	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	5
88	CX	CX	4-CF ₃	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
89	CX	CX	3-CF ₃	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	10
90	CX	CX	2-Cl, 4-CF ₃	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
91	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-(CH ₂) ₂ -O-CO-CH(CH ₃) ₂	
92	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-(CH ₂) ₂ -O-CO-C(CH ₃) ₃	15
93	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-(CH ₂) ₃ -O-CO-CH(CH ₃) ₃	
94	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-(CH ₂) ₃ -O-CO-CH ₃	
95	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-(CH ₂) ₂ -O-CO-C(CH ₃) ₃	20
96	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-(CH ₂) ₂ -O-CO-CH(CH ₃) ₂	
97	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-(CH ₂) ₃ -O-CO-C(CH ₃) ₃	25
98	CX	CX	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-(CH ₂) ₃ -O-CO-CH ₃	
99	CX	CX	2-CH ₃ , 4-Cl	-CH(CH ₃)-COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
100	CX	CX	2-CH ₃ , 4-Cl	-CH ₂ -COO-H	30
101	CX	CX	2-CH ₃ , 4-Cl	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
102	CX	CX	2-CH ₃ , 4-Cl	-CH ₂ -COO-C ₈ H ₁₇ (i)	35
103	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-(CH ₂) ₂ -O-COCF ₃	
104	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-(CH ₂) ₃ -O-COCF ₃	
105	CX	CX	3,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-(CH ₂) ₂ -O-COCF ₃	40
106	CX	CX	3,4-Di-Cl	-CH ₂ -COO-(CH ₂) ₃ -O-COCF ₃	
107	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-(CH ₂) ₂ -NH-COCH ₃	
108	CX	CX	4-Cl	-C(CH ₃) ₂ -COO-C ₂ H ₅	45
109	CX	CX	4-Cl	-C(CH ₃) ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
110	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-(CH ₂) ₂ -O-CO-OC ₂ H ₅	50
111	CX	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	
112	N	N	4-Cl	-CH ₂ -COO-H	260°C
113	N	N	4-Cl	-CH ₂ -COO-CH ₃	93°C
114	N	N	4-Cl	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	55
115	N	N	4-Cl	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	60
116	N	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-H	130°C
117	N	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	33°C
118	N	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	65
119	N	CX	4-Cl	-CH ₂ -COO-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	

C. Biologische Beispiele

Beispiel 1

5 Weizen und Gerste wurden im Gewächshaus in Plastiktöpfen bis zum 3—4 Blattstadium herangezogen und dann nacheinander mit den erfindungsgemäßen Verbindungen und den getesteten Herbiziden im Nachaufverfahren behandelt. Die Herbizide und die Verbindungen der Formel I wurden dabei in Form wäßriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha ausgebracht. 3—4 Wochen nach der Behandlung wurden die Pflanzen visuell auf jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten
10 Herbizide bonitiert, wobei das Ausmaß der anhaltenden Wachstumshemmung berücksichtigt wurde. Die Bewertung erfolgte in Prozentwerten im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen.

Selbst bei starken Überdosierungen des Herbizids werden bei den Kulturpflanzen auftretende schwere Schädigungen deutlich reduziert, geringere Schäden völlig aufgehoben.

15 Mischungen aus Herbiziden und erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich deshalb in ausgezeichneter Weise zur selektiven Unkrautbekämpfung in Getreidekulturen.

Beispiel 2

20 Die Maispflanzen, Unkräuter und Ungräser wurden im Freiland oder im Gewächshaus in Plastiktöpfen bis zum 3—4 Blattstadium herangezogen und nacheinander mit Herbiziden und erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I im Nachaufverfahren behandelt. Die Wirkstoffe wurden dabei in Form wäßriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha ausgebracht. 4 Wochen nach der Behandlung wurden die Pflanzen visuell auf jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten Herbizide
25 bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstumshemmung berücksichtigt wurde. Die Bewertung erfolgte in Prozentwerten im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen.

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen eingesetzten Verbindungen der Formel I starke Herbizidschäden an den Maispflanzen effektiv reduzieren können.

Selbst bei starken Überdosierungen der Herbizide werden bei den Kulturpflanzen auftretende schwere Schädigungen deutlich reduziert und geringere Schäden völlig aufgehoben.

30 Mischungen aus Herbiziden und Verbindungen der Formel I eignen sich deshalb in ausgezeichneter Weise zur selektiven Unkrautbekämpfung in Mais.

Die Ergebnisse der biologischen Versuche sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

35

40

45

50

55

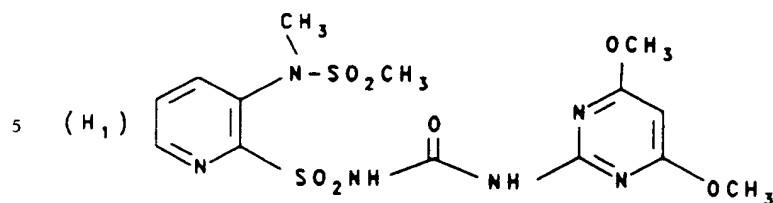
60

65

Tabelle 2

Pflanzenschützende Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen

Wirkstoffe	Dosis kg AS/ha	%Schädigung Mais	Echinochloa-Hirse	5
<hr/>				10
H ₁	200	78	-	
	100	75	-	
	50	65	-	15
	25	60	100	
H ₁ + S ₁	200 + 100	35	-	20
	100 + 50	30	-	
	50 + 25	10	-	25
	25 + 12	0	100	
H ₁ + S ₂	200 + 100	50	-	30
	100 + 50	35	-	
	50 + 25	15	-	35
	25 + 12	10	100	
H ₁ + S ₃	200 + 100	45	-	40
	100 + 50	40	-	
	50 + 25	15	-	45
	25 + 12	5	100	
H ₁ + S ₄	200 + 100	35	-	50
	100 + 50	25	-	
	50 + 25	10	-	55
	25 + 12	0	100	
Wuchsstadien: Mais — 4 Blattstadien				60
Echinochloa — 3 Blattstadien				
Gewächshausversuch mit 4 Wiederholungen. Applikation mit 300 ltr. Wasser/ha Bonitur 4 Wochen nach Behandlung.				
S ₁ (Beispiel 34 aus Tab.1)				
S ₂ (Beispiel 31 aus Tab. 1)				
S ₃ (Beispiel 2 aus Tab.1)				65
S ₄ (Beispiel 4 aus Tab. 1)				

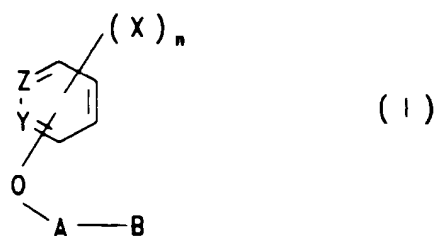


Patentansprüche

1. Herbizides Mittel, enthaltend

A) mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, Imidazolinon-Triazolopyrimidin-sulfonamide, Pyrimidylloxypyridincarbonsäurederivate und Pyrimidyllox-benzoesäure-derivate in welcher

B) mindestens eine Verbindung der Formel I



in welcher

Y und Z gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander CX oder N bedeuten;

A (C₁-C₆)-Alkandiyl oder (C₃-C₈)-Alkendiyl bedeutet,

B einen Rest der Formel

-COOR, -COSR, -CONRR⁴,



X für gleiche oder verschiedene Reste steht, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Halogen-(C₁-C₈)-alkyl, Halogen-(C₁-C₈)-alkoxy, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Alkoxy, Nitro, Amino, Cyano, (C₁-C₈)-Alkylthio oder (C₁-C₈)-Alkylsulfonyl bedeuten;

n 3 ist;

R Wasserstoff, (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₃-C₁₂)-Cycloalkyl, (C₂-C₁₈)-Alkenyl, (C₂-C₈)-Alkynyl oder -N=CR²R³ bedeutet, wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste gegebenenfalls einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten trägt aus der Gruppe enthaltend Halogen, Halogen-(C₁-C₈)-alkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, (C₁-C₈)-Alkoxy, worin eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C₁-C₈)-Alkylthio, (C₁-C₆)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₆)-Alkylsulfonyl, (C₂-C₈)-Alkenylthio, (C₂-C₈)-Alkylthio, (C₂-C₈)-Alkenyloxy, (C₂-C₈)-Alkinyloxy, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₃-C₇)-Cycloalkoxy, Mono- und Di-(C₁-C₄)-alkylamino, (C₁-C₈)-Alkoxy-carbonyl, (C₂-C₈)-Alkenyloxy-carbonyl, (C₂-C₈)-Alkinyloxy-carbonyl, (C₁-C₈)-Alkylthio-carbonyl, (C₁-C₈)-Alkyl-carbonyl, (C₂-C₈)-Alkenyl-carbonyl, (C₂-C₈)-Alkyl-carbonyl, 1-(Hydroxyimino)-(C₁-C₆)-alkyl, 1-(C₁-C₄)-Alkylimino-(C₁-C₆)-alkyl, 1-(C₁-C₄)-Alkoxyimino-(C₁-C₆)-alkyl, (C₁-C₈)-Alkyl-carbonylamino, (C₂-C₈)-Alkenyl-carbonylamino, (C₂-C₈)-Alkyl-carbonylamino, Carbamoyl, (C₁-C₈)-Alkyl-carbamoyl, Di-(C₁-C₆)-Alkyl-carbamoyl, (C₂-C₆)-Alkenyl-carbamoyl, (C₂-C₆)-Alkyl-carbamoyl, (C₁-C₈)-Alkoxy-carbonylamino, (C₁-C₈)-Alkyl-amino-carbonylamino, (C₁-C₈)-Alkoxy-carbonyloxy, (C₁-C₈)-Alkyl-carbonyloxy, das unsubstituiert oder

durch Halogen, Nitro, (C₁–C₄)-Alkoxy und/oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, (C₂–C₆)-Alkenylcarbonyloxy, (C₂–C₆)-Alkinylcarbonyloxy, Phenyl, Phenyl-(C₁–C₆)-alkoxy, Phenyl-(C₁–C₆)-alkoxycarbonyl, Phenoxy, Phenoxy-(C₁–C₆)-alkoxy, Phenoxy-carbonyl, Phenoxy-(C₁–C₆)-alkoxycarbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁–C₆)-alkylcarbonylamino, wobei die letztgenannten 10 Reste im Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, (C₁–C₄)-Alkyl, (C₁–C₄)-Alkoxy, (C₁–C₄)-Halogenalkyl, (C₁–C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind, 5

–SiR²R³R⁴, –O–SiR²R³R⁴, R²R³R⁴Si-(C₁–C₆)-alkoxy, –CO–O–NR²R³, –O–N=CR²R³, –N=CR²R³, O-(CH₂)_m–CH(OR²)OR³, R'O–CHR''–CH(OR')-(C₁–C₆)-alkoxy und der drei- bis sieben- 10

gliedrigen, gegebenenfalls benzokondensierten und gegebenenfalls durch Halogen und/oder (C₁–C₄)-Alkyl substituierten gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Reste mit bis zu drei gleichen oder verschiedenen Heteroatomen aus der Reihe S, O und N;

R' unabhängig voneinander (C₁–C₄)-Alkyl, oder paarweise zusammen einen (C₁–C₆)-Alkandylrest und R'' Wasserstoff oder (C₁–C₄)-Alkyl bedeuten;

R² und R³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C₁–C₆)-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten oder gemeinsam für eine gegebenenfalls substituierte (C₂–C₆)-Alkandylkette stehen; und R⁴ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes (C₁–C₄)-Alkyl, bedeutet, oder 15

R und R⁴ gemeinsam für eine Alkandylkette mit 2 bis 5 C-Atomen steht, in der eine CH₂-Gruppe gegebenenfalls durch O, NH oder N(C₁–C₄)-Alkyl ersetzt sein kann; 20

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁–C₆)-Alkyl bedeuten;

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁–C₆)-Alkyl, das durch Halogen, (C₁–C₄)-Alkoxy oder Phenyl substituiert sein kann, bedeuten;

R⁹ und R¹⁰ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁–C₆)-Alkyl, das durch Halogen, (C₁–C₄)-Alkoxy oder OH substituiert sein kann, bedeuten; 25

T unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten; und

m eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet;

oder deren Salz.

2. Mittel gemäß Anspruch 1, worin in der Verbindung der Formel I 30

A (C₁–C₄)-Alkandyl oder (C₃–C₆)-Alkandyl bedeutet,

X für gleiche oder verschiedene Reste steht, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Halogen-(C₁–C₆)-alkyl, Halogen-(C₁–C₆)-alkoxy, (C₁–C₆)-Alkyl, (C₁–C₆)-Alkoxy, Nitro, Amino, Cyano, (C₁–C₆)-Alkylthio oder (C₁–C₆)-Alkylsulfonyl bedeuten; 35

wobei mindestens ein Rest X für Wasserstoff steht;

n 3 ist;

R Wasserstoff, (C₁–C₁₂)-Alkyl, (C₃–C₈)-Cycloalkyl, (C₂–C₁₂)-Alkenyl, (C₂–C₈)-Alkinyl oder –N=CR²R³ bedeutet, wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste gegebenenfalls einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten trägt aus der Gruppe enthaltend Halogen, Halogen-(C₁–C₈)-alkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, (C₁–C₈)-Alkoxy, worin eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch Sauerstoff 40

ersetzt sein können, (C₁–C₆)-Alkylthio, (C₁–C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁–C₄)-Alkylsulfonyl, (C₂–C₆)-Alkenylthio, (C₂–C₆)-Alkenylthio, (C₂–C₆)-Alkenyloxy, (C₂–C₆)-Alkinyloxy, (C₃–C₆)-Cycloalkyl, (C₃–C₆)-Cycloalkoxy, Mono- und Di-(C₁–C₄)-alkylamino, (C₁–C₆)-Alkoxycarbonyl, (C₂–C₆)-Alkenyloxycarbonyl, (C₂–C₆)-Alkinyloxycarbonyl, (C₁–C₆)-Alkylthiocarbonyl, (C₁–C₆)-Alkylcarbonyl, (C₂–C₆)-Alkenylcarbonyl, (C₂–C₆)-Alkinylcarbonyl, 1-(Hydroxyimino)-(C₁–C₆)-alkyl, 1-(C₁–C₄)-Alkylimino-(C₁–C₄)-alkyl, 1-(C₁–C₄)-Alkoxyimino-(C₁–C₄)-alkyl, (C₁–C₆)-Alkylcarbonylamino, (C₂–C₆)-Alkenylcarbonylamino, (C₂–C₆)-Alkinylcarbonylamino, Carbamoyl, (C₁–C₆)-Alkylcarbamoyl, Di-(C₁–C₄)-Alkylcarbamoyl, (C₂–C₆)-Alkenylcarbamoyl, (C₂–C₄)-Alkinylcarbamoyl, (C₁–C₆)-Alkoxycarbonylamino, (C₁–C₆)-Alkylamino-carbonylamino, (C₁–C₆)-Alkoxycarbonyloxy, (C₁–C₆)-Alkylcarbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, (C₁–C₄)-Alkoxy und/oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, 50

(C₂–C₆)-Alkenylcarbonyloxy, (C₂–C₆)-Alkinylcarbonyloxy, Phenyl, Phenyl-(C₁–C₄)-alkoxy, Phenyl-(C₁–C₄)-alkoxycarbonyl, Phenoxy, Phenoxy-(C₁–C₄)-alkoxy, Phenoxy-carbonyl, Phenoxy-(C₁–C₄)-alkoxycarbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁–C₆)-alkylcarbonylamino, wobei die letztgenannten 10 Reste im Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, (C₁–C₄)-Alkyl, (C₁–C₄)-Alkoxy, (C₁–C₄)-Halogenalkyl, (C₁–C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind, –SiR²R³R⁴, –O–SiR²R³R⁴, R²R³R⁴Si-(C₁–C₄)-alkoxy, –CO–O–NR²R³, –O–N=CR²R³, –N=CR²R³, O-(CH₂)_m–CH(OR²)OR³, R'O–CHR''–CH(OR')-(C₁–C₄)-alkoxy und der drei- bis sieben- 55

gliedrigen, gegebenenfalls benzokondensierten und gegebenenfalls durch Halogen und/oder (C₁–C₄)-Alkyl substituierten gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Reste mit bis zu drei gleichen oder verschiedenen Heteroatomen aus der Reihe S, O und N; 60

R² und R³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C₁–C₄)-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten oder gemeinsam für eine gegebenenfalls substituierte (C₂–C₄)-Alkandylkette stehen;

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁–C₄)-Alkyl bedeuten; 65

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁–C₄)-Alkyl, das durch Halogen, (C₁–C₄)-Alkoxy oder Phenyl substituiert sein kann, bedeuten;

R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl, das durch Halogen, (C_1-C_4) -Alkoxy oder OH substituiert sein kann, bedeuten;
 m eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet;
 und die übrigen Reste oder Variablen wie im Anspruch 1 definiert sind.

3. Mittel gemäß Anspruch 1 oder 2, worin in Formel I

A (C_1-C_3) -Alkandiyl oder (C_3-C_4) -Alkendiyl bedeutet,

X wie im Anspruch 2 definiert ist und mindestens 2 Rest X für Wasserstoff stehen;

n 3 ist;

R Wasserstoff, (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_3-C_8) -Cycloalkyl, (C_2-C_{12}) -Alkenyl, (C_2-C_8) -Alkinyl oder $-N=CR^2R^3$ bedeutet, wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste gegebenenfalls einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten trägt aus der Gruppe enthaltend Hydroxy, (C_1-C_8) -Alkoxy, worin eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C_1-C_4) -Alkylthio, (C_2-C_4) -Alkenylthio, (C_2-C_4) -Alkinylthio, (C_2-C_4) -Alkenyloxy, (C_2-C_4) -Alkinyloxy, Mono- und Di- (C_1-C_2) -alkylamino, (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyl, (C_2-C_4) -Alkenyloxy-carbonyl, (C_2-C_4) -Alkinyloxy-carbonyl, (C_1-C_4) -Alkyl-carbonyl, (C_2-C_4) -Alkenyl-carbonyl, (C_2-C_4) -Alkinyl-carbonyl, (C_1-C_4) -Alkyl-carbonylamino, (C_2-C_4) -Alkenyl-carbonylamino, Carbamoyl, (C_1-C_8) -Alkyl-carbamoyl, Di- (C_1-C_6) -Alkyl-carbamoyl, (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyloxy, (C_1-C_4) -Alkyl-carbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Halogen und/oder (C_1-C_4) -Alkoxy substituiert ist, (C_2-C_4) -Alkenyl-carbonyloxy, (C_2-C_4) -Alkinyl-carbonyloxy, Phenyl, Phenyl- (C_1-C_4) -alkoxy, Phenyl- (C_1-C_4) -alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy- (C_1-C_4) -alkoxy, Phenoxy-carbonyl, Phenoxy- (C_1-C_4) -alkoxy-carbonyl, Phenyl-carbonyloxy, wobei die letztgenannten 8 Reste im Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, (C_1-C_2) -Alkyl, (C_1-C_2) -Alkoxy, (C_1-C_2) -Halogenalkyl, (C_1-C_2) -Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind, $-SiR^2R^3R^4$, $-O-SiR^2R^3R^4$, $R^2R^3R^4Si-(C_1-C_4)$ -alkoxy, $O-N=CR^2R^3$, $-N=CR^2R^3$, $O-(CH_2)_m-CH(OR^2)OR^3$, $R'O-CHR''-CH(OR')-(C_1-C_4)$ -alkoxy, und der drei- bis siebengliedrigen, gegebenenfalls benzokondensierten und gegebenenfalls durch Halogen und/oder (C_1-C_4) -Alkyl substituierten gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Reste mit bis zu drei gleichen oder verschiedenen Heteroatomen aus der Reihe S, O und N;

R' unabhängig voneinander (C_1-C_4) -Alkyl, oder paarweise zusammen einen (C_1-C_4) -Alkandiylrest und

R'' Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl bedeuten;

R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C_1-C_4) -Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten oder gemeinsam für eine gegebenenfalls substituierte (C_2-C_4) -Alkandiylkette stehen; und

R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl bedeuten;

R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl, das durch Halogen, (C_1-C_4) -Alkoxy oder Phenyl substituiert sein kann bedeuten;

R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl, das durch Halogen, (C_1-C_4) -Alkoxy oder OH substituiert sein kann, bedeuten;

m eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet;

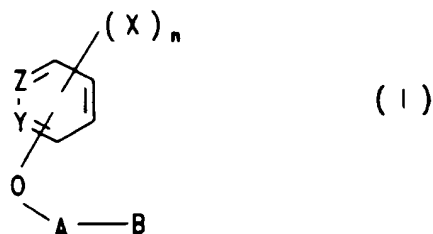
und die übrigen Reste oder Variablen wie im Anspruch 1 oder 2 definiert sind.

4. Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, daß eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der in Anspruch 1 definierten Formel I vor, nach oder gleichzeitig mit dem im Anspruch 1 definierten herbiziden Wirkstoff auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kulturpflanzen Getreidepflanzen oder Maispflanzen sind.

6. Verwendung von Verbindungen der in einem der Ansprüche 1 bis 3 definierten Formel zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen der wie im Anspruch 1 unter A) definierten herbiziden Wirkstoffe.

7. Verbindung der Formel I,



in welcher

Y und Z gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander CX oder N bedeuten;

X für gleiche oder verschiedene Reste steht, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Halogen- (C_1-C_8) -alkyl, Halogen- (C_1-C_8) -alkoxy, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, Nitro, Amino, Cyano, (C_1-C_8) -Alkylthio oder (C_1-C_8) -Alkylsulfonyl bedeuten;

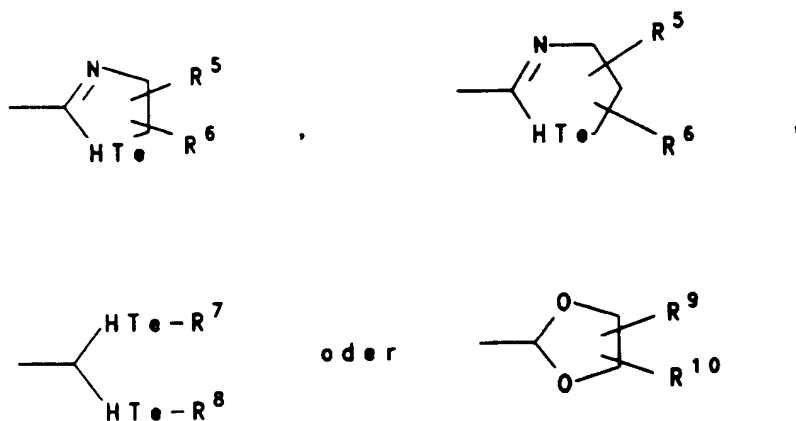
n 3 ist;

R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes (C_1-C_6) -Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten oder gemeinsam für eine gegebenenfalls substituierte (C_1-C_6) -Alkandiyllkette stehen und

A) für den Fall, daß mindestens einer der Reste Y und Z Stickstoff bedeutet, dann A (C_1-C_6) -Alkandiyll oder (C_3-C_8) -Alkandiyll bedeutet;

B einen Rest der Formel

$-COOR$, $-COSR$, $-CONRR^4$,



bedeutet;

R ein Äquivalent eines für die Landwirtschaft geeignetes Kations, (C_3-C_{18}) -Alkyl, (C_3-C_{12}) -Cycloalkyl, (C_3-C_{18}) -Alkenyl, (C_3-C_8) -Alkynyl oder $-N=CR^2R^3$ bedeutet,

wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste gegebenenfalls einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten trägt aus der Gruppe enthaltend Halogen, Halogen (C_1-C_8) -alkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, (C_1-C_8) -Alkoxy, worin eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können,

(C_1-C_8) -Alkylthio, (C_1-C_6) -Alkylsulfanyl, (C_1-C_6) -Alkylsulfonyl, (C_2-C_8) -Alkenylthio,

(C_2-C_8) -Alkynylthio, (C_2-C_8) -Alkenyloxy, (C_2-C_8) -Alkynyloxy, (C_3-C_7) -Cycloalkyl,

(C_3-C_7) -Cycloalkoxy, Mono- und Di- (C_1-C_4) -alkylamino, (C_1-C_8) -Alkoxy-carbonyl,

(C_2-C_8) -Alkenyloxy-carbonyl, (C_2-C_8) -Alkynyloxy-carbonyl, 1-(Hydroxyimino)- (C_1-C_6) -alkyl,

1- (C_1-C_4) -Alkoxyimino- (C_1-C_6) -alkyl, (C_1-C_8) -Alkylcarbonylamino, (C_2-C_8) -Alkenylcarbonylamino,

(C_2-C_8) -Alkynylcarbonylamino, Carbamoyl,

(C_1-C_8) -Alkylcarbamoyl, Di- (C_1-C_6) -Alkylcarbamoyl, (C_2-C_6) -Alkenylcarbamoyl, (C_2-C_6) -Alkynylcar-

bamoyl,

(C_1-C_8) -Alkoxy-carbonylamino, (C_1-C_8) -Alkyl-amino-carbonylamino,

(C_1-C_8) -Alkoxy-carbonyloxy, (C_1-C_8) -Alkylcarbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro,

(C_1-C_4) -Alkoxy und/oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, (C_2-C_6) -Alkenylcarbony-

loxy, (C_2-C_6) -Alkynylcarbonyloxy, Phenyl, Phenyl- (C_1-C_6) -alkoxy, Phenyl- (C_1-C_6) -alkoxy-carbonyl, Phe-

nnoxy, Phenoxy- (C_1-C_6) -alkoxy, Phenoxy- (C_1-C_6) -alkoxy-carbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonyla-

mino, Phenyl- (C_1-C_6) -alkylcarbonylamino, wobei die letztgenannten 9 Reste im Phenylring unsubstituiert

oder ein- oder mehrfach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen,

(C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Halogenalkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkoxy und Nitro substituiert

sind, $-SiR^2R^3R^4$, $-O-SiR^2R^3R^4$, $R^2R^3R^4Si-(C_1-C_6)$ -alkoxy, $-CO-O-NR^2R^3$, $-O-N=CR^2R^3$,

$-N=CR^2R^3$ und $O-(CH_2)_m-CH(OR^2)OR^3$, $R'O-CHR''-CH(OR')-(C_1-C_6)$ -alkoxy, und der drei- bis

siebgliedrige, gegebenenfalls benzokondensierten und gegebenenfalls durch Halogen und/oder

(C_1-C_4) -Alkyl substituierten gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Reste mit bis zu drei gleichen

oder verschiedenen Heteroatomen aus der Reihe S, O und N;

R' unabhängig voneinander (C_1-C_4) -Alkyl, oder paarweise zusammen einen (C_1-C_6) -Alkandiyllrest und

R'' Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl bedeuten,

R^4 Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes (C_1-C_4) -Alkyl bedeutet; oder

R und R^4 gemeinsam für eine Alkandiyllkette mit 2 bis 5 C-Atomen steht, in der eine CH_2 -Gruppe gegebenenfalls durch O, NH oder N (C_1-C_4) -Alkyl ersetzt sein kann, und

R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C_1-C_6) -Alkyl bedeuten; R^7 und R^8 unabhängig

voneinander Wasserstoff oder (C_1-C_6) -Alkyl, das durch Halogen, (C_1-C_4) -Alkoxy oder Phenyl substituiert sein kann, bedeuten und

R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C_1-C_6) -Alkyl, das durch Halogen, (C_1-C_4) -Alkoxy oder OH substituiert sein kann, bedeuten;

T unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, und

m eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet,

B) oder für den Fall, daß keiner der Reste Y und Z Stickstoff bedeutet, dann

A (C_1-C_6) -Alkandiyll oder (C_4-C_8) -Alkandiyll bedeutet;

B ein Rest der Formel

—COOR, —COSR oder —CONRR⁴ bedeutet;

R (C₁—C₁₈)-Alkyl, (C₃—C₁₂)-Cycloalkyl, (C₂—C₁₈)-Alkenyl oder (C₂—C₈)-Alkynyl bedeutet,

wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste trägt aus der Gruppe enthaltend (C₂—C₈)-Alkenylthio, (C₂—C₈)-Alkynylthio, (C₂—C₈)-Alkenyloxy, (C₂—C₈)-Alkynyloxy, (C₃—C₇)-Cycloalkyl, (C₃—C₇)-Cycloalkoxy, (C₇—C₁₀)-Alkenyloxycarbonyl, (C₃—C₈)-Alkynyloxycarbonyl, (C₁—C₈)-Alkylthiocarbonyl, (C₂—C₈)-Alkenylcarbonyl, (C₂—C₆)-Alkynylcarbonyl, 1-(Hydroxyimino)-(C₁—C₆)-alkyl, 1-(C₁—C₄)-Alkylimino-(C₁—C₆)-alkyl, 1-(C₁—C₄)-Alkoxyimino-(C₁—C₆)-alkyl, (C₁—C₈)-Alkylcarbonylamino, (C₂—C₈)-Alkenylcarbonylamino, (C₂—C₈)-Alkynylcarbonylamino, Carbamoyl, (C₁—C₈)-Alkylcarbamoyl, Di-(C₁—C₆)-Alkylcarbamoyl, (C₂—C₆)-Alkenylcarbamoyl, (C₂—C₆)-Alkynylcarbamoyl, (C₁—C₈)-Alkoxycarbonylamino, (C₁—C₈)-Alkyl-amino-carbonylamino, (C₁—C₈)-Alkoxy-carbonyloxy, (C₁—C₈)-Alkylcarbonyloxy, das unsubstituiert und/oder durch Halogen, Nitro, (C₁—C₄)-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, (C₂—C₈)-Alkenylcarbonyloxy, (C₂—C₆)-Alkynylcarbonyloxy, Phenyl-(C₂—C₆)-alkoxy, Phenyl-(C₂—C₆)-alkoxycarbonyl, Phenoxy-(C₁—C₆)-alkoxy, Phenoxy-(C₂—C₆)-alkoxycarbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁—C₆)-alkylcarbonylamino, wobei die letztgenannten 7 Reste im Phenylring unsubstituiert oder ein oder mehrfach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, (C₁—C₄)-Alkyl, (C₁—C₄)-Alkoxy, (C₁—C₄)-Halogenalkyl, (C₁—C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind,

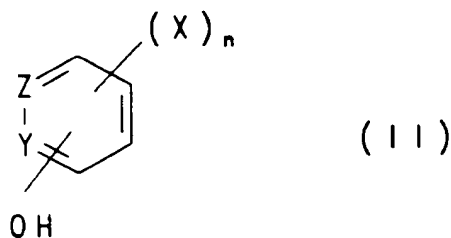
—SiR²R³R⁴, —O—SiR²R³R⁴, R²R³R⁴Si-(C₁—C₆)-alkoxy, —CO—O—NR²R³, —O—N=CR²R³, —N=CR²R³ und O-(CH₂)_m—CH(OR²OR³), und R'O—CHR''—CH(OR')-(C₁—C₆)-alkoxy;

R' unabhängig voneinander (C₁—C₄)-Alkyl, oder paarweise zusammen einen (C₁—C₆)-Alkandiylrest und R'' Wasserstoff oder (C₁—C₄)-Alkyl bedeuten,

R⁴ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes (C₁—C₄)-Alkyl bedeutet; und

m eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet.

8. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel II



worin

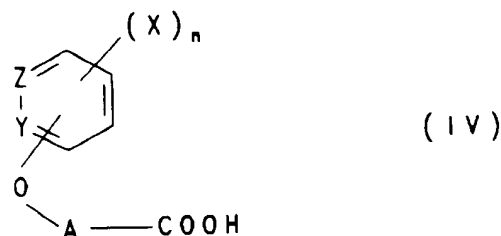
Z, Y, X, n, A und B wie in Formel I definiert sind mit einem Alkancarbonsäurederivat der Formel III,

W—A—B (III),

worin

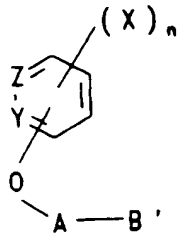
W eine Abgangsgruppe bedeutet, umsetzt;

eine Aryl- oder Heteroaryloxycarbonsäure der Formel IV



worin Z, Y, X, n und A wie in Formel I definiert sind, mit Mercaptanen, Aminen oder Alkoholen umsetzt, oder

ein Aryl- oder Heteroaryloxycarbonsäurederivat der Formel V,



(v)

5

10

worin

Z, Y, X, n und A wie in Formel I definiert sind und B' eine Alkoxycarbonylgruppe, bedeutet, mit Alkoholen oder Aminen umestert bzw. amidiert, und die so erhaltenen Verbindungen der Formel I gegebenenfalls in ihr Salz überführt.

15

9. Herbizides Mittel, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 7.

10. Mittel gemäß Anspruch 9, welches zusätzlich einen herbiziden Wirkstoff enthält.

11. Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, daß eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung gemäß Anspruch 7 vor, nach oder gleichzeitig mit einem herbiziden Wirkstoff auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

20

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Kulturpflanzen Getreidepflanzen oder Maispflanzen sind.

13. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 7 zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen herbizider Wirkstoffe.

25

14. Mit mindestens einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 7 gebeiztes Saatgut.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -